

自学之友

斯特林公式与吉布斯佯谬

陈良坦 张来英 李薇薇

(厦门大学化学化工学院化学系 福建厦门 361005)

摘要 借助斯特林近似公式,证明了在经典统计理论中引入吉布斯校正因子并不能圆满解决吉布斯佯谬这一命题。

虽然有关能与熵的地位高低之争尚无定论,但能和熵同属热力学体系中最重要核心函数已得到人们的公认。特别是熵,其概念之难懂,内涵之深奥,可谓热力学中诸概念之最,历史上也曾经围绕熵出现了如洛施密特诘难,麦克斯韦妖、吉布斯佯谬等疑难问题的讨论^[1]。本文不再对这些早有定论的问题进行阐述或评论,只是对能否从理论上证明吉布斯佯谬这个问题谈谈教学中的认识。

众所周知,吉布斯佯谬是对理想气体等温等压混合熵公式 $S_{\text{mix}} = -nR \sum_i x_i \ln x_i$ 的一个诘难。但不管是经典热力学的唯象理论,还是经典统计热力学的理论,都无法说明该混合熵公式不适用于同类分子的等温等压混合或等温等容混合^[2]。尽管后来吉布斯本人在经典统计表达式中引入了吉布斯因子 $\frac{1}{N!}$ 来解决这一矛盾^[3]。但我们在教学中发现,校正因子的引入并不能圆满地解决这一问题。

在经典统计理论中,一般利用相空间积分求算体系的配分函数。如对于单原子分子气体,经典的正则配分函数是

$$Z = \left(\frac{V}{\Lambda^3} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right)^N \quad (1)$$

现设有一个由两个容器组成的封闭体系,两容器之间有一可活动的隔板将它们隔开,开始时两个容器中装有等温等压的同类理想气体 A。当移动隔板后,利用(1)式和熵的统计公式可算出混合熵为:

$$S_{\text{mix}} = N_1 k \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + N_2 k \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) > 0 \quad (2)$$

(2)式结论显然有悖常理,因为上述过程并不导致熵变,即该过程的实际情况是 $S_{\text{mix}} = 0$ 。当引入吉布斯校正因子后,则混合熵的公式变化为:

$$S_{\text{mix}} = k \ln \frac{(V_1 + V_2)^{(N_1 + N_2)}}{(V_1)^{N_1} (V_2)^{N_2}} - k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (3)$$

要使 $S_{\text{mix}} = 0$,必然要求下面等式成立:

$$\ln \frac{(V_1 + V_2)^{(N_1 + N_2)}}{(V_1)^{N_1} (V_2)^{N_2}} = \ln \left[\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)^{N_1} \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)^{N_2} \right] = \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (4)$$

若利用斯特林近似公式

$$N! = \left(\frac{N}{e} \right)^N \quad (5)$$

可得到:

$$\ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} = \ln \frac{(N_1 + N_2)^{(N_1 + N_2)}}{(N_1)^{N_1} (N_2)^{N_2}} = \ln \left[\left(\frac{N_1 + N_2}{N_1} \right)^{N_1} \left(\frac{N_1 + N_2}{N_2} \right)^{N_2} \right] \quad (6)$$

根据理想气体分压定律,得:

$$\frac{N_1 + N_2}{N_1} = \frac{V_1 + V_2}{V_1}, \quad \frac{N_1 + N_2}{N_2} = \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

可见,引入校正因子 $\frac{1}{N!}$ 并结合(5)式后,所谓的吉布斯佯谬便消失了。

然而,若仔细推敲,不难发现上述证明并非无可挑剔。简单地说,若斯特林公式是唯一的,则上述证明是严密的,但鉴于斯特林公式的近似性,我们完全有理由选择另一个斯特林近似公式来证明混合熵并不为0。即借助于另一个比较精确的斯特林公式

$$N! = \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e} \right)^N \quad (7)$$

不难得到:

$$\text{mix} S = k \ln \frac{\sqrt{2\pi N_1 N_2}}{\sqrt{2\pi(N_1 + N_2)}} > 0 \quad (8)$$

可见,原本已消失的吉布斯佯谬又出现了。

下面,从二项式的最概然分布入手^[4],证明(7)式比(5)式更精确。

在二项式分布展开式中,最大系数 $\binom{N}{2} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}$ 显然代表由 N 个粒子组成的体系的

的最概然分布。且概率为:

$$P\left(\frac{N}{2}\right) = \frac{\binom{N}{2}}{2^N} = \frac{\binom{N}{2}}{2^N} \quad (9)$$

将(5)式和(7)式分别代入(9)式,可得:

$$P\left(\frac{N}{2}\right) = \frac{\left(\frac{N}{e}\right)^N}{\left(\frac{N}{2e}\right)^N 2^N} = 1 \quad (10)$$

$$P\left(\frac{N}{2}\right) = \frac{\sqrt{2\pi N}}{\sqrt{2\pi \frac{N}{2}} \sqrt{2\pi \frac{N}{2}}} \cdot \frac{\left(\frac{N}{e}\right)^N}{\left(\frac{N}{2e}\right)^N 2^N} = \sqrt{\frac{2}{N}} \quad (11)$$

很显然,(11)式结论比(10)式结论更令人信服,由此可见,(7)式确实比(5)式更精确。

严格地说,不管经典统计理论,还是量子统计理论,都无法透彻地解释吉布斯佯谬,因为由量子统计理论得到的统计熵公式与引入吉布斯校正因子后的经典统计熵公式并无两样,不能

做出解释的原因是在论证过程中必须借助近似的斯特林公式。或许有人会说,斯特林公式的精确程度对 $\ln W$ 的影响是微不足道的,但我们认为,绝对为 0 与近似为 0 还是有很大差别的。

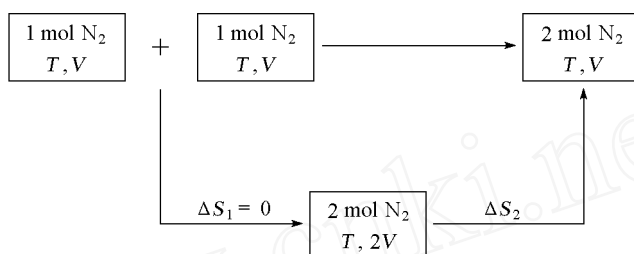
尽管统计热力学不能从理论上对吉布斯佯谬给予解释,但若从联系宏观熵和微观状态数的波尔兹曼熵公式却能较好地理解这个问题。因为同种物质的气体在微观上是不可分辨的,它们的等温等压混合并不引起微观状态数 W (混乱度——熵的本质)的变化,即 $W_2 = W_1$; 因而其熵变

$$\Delta_{\text{mix}} S = k \ln \frac{W_2}{W_1} = 0$$

而对于同种物质气体的等温等容混合,其始、终态不同,由于混合后体积的减少(相当于被压缩)降低了体系的混乱度,因此,

$$\Delta_{\text{mix}} S = k \ln \frac{W_2}{W_1} < 0 \quad (W_2 < W_1) \quad (12)$$

对于相同物质理想气体的等温等容混合,还可借助于下列方框图证明 $\Delta_{\text{mix}} S < 0$:



$$\Delta_{\text{mix}} S = \Delta S_2 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2R \ln \frac{V}{2V} = -2R \ln 2 < 0$$

以上例子告诉我们,熵的微观解释可加深我们对熵本质的理解,但对于一些实际问题,若能进一步结合宏观说明,则可能会使人更容易理解。对上述吉布斯佯谬问题,如果过多地从微观方面去证明,则有可能弄巧成拙。但是,如果能利用这个问题的讨论,有意识地启发学生去思考问题,引导学生去发现问题,帮助学生去分析问题,则也不失为一个创新性教学的范例。

综上所述,在基础物理化学的教学中,对于吉布斯佯谬,从数学上给予证明是不可能的。这种不可能性同经典热力学中的种种不可能性及量子力学中的种种不可能性的表达一样(如“永动机不可能造成”,“不能有效率大于 1 的热机”,“绝对零度不可到达”,“量子力学中的粒子不可区分及不可能同时测准一个粒子的位置和动量”),在为既往方法画上句号的同时,也为探索其他途径提供了思路。

参 考 文 献

- 1 赵凯华,罗蔚茵. 热学. 北京:高等教育出版社,2002
- 2 苏文焯. 系综原理. 厦门:厦门大学出版社,1990
- 3 顾莱纳,奈斯,斯托克. 热力学与统计力学. 钟云霄译. 北京:北京大学出版社,2001
- 4 高盘良. 物理化学学习指南. 北京:高等教育出版社,2002